

## ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОПТИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ

В. К. Гончаров, Г. А. Гусаков, М. В. Пузырев

*НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко  
Белгосуниверситета, puzyrev@bsu.by*

Проблема нанесения тонкопленочных защитных покрытий является едва ли не самой обширной среди современных актуальных направлений технологии и материаловедения. В настоящее время в качестве одного из наиболее перспективных материалов рассматриваются наноструктурированные алмазоподобные углеродные пленки [1]. Такие пленки могут содержать до 85 % объема алмазной фазы в субаморфном состоянии с ближним порядком не более нескольких десятков нанометров и, благодаря этому, обладать близкими к алмазу механическими, электрическими и химическими характеристиками [2]. Совокупность уникальных физических свойств делает алмазоподобные углеродные пленки одним из перспективных материалов для создания износ- и коррозионностойких защитных покрытий узлов прецизионных приборов, оптических линз и окон и весьма технологичным диэлектриком для использования в микроэлектронике [3]. Все вышесказанное обуславливает высокий интерес к развитию технологий нанесения алмазоподобных покрытий на различные материалы. Однако, несмотря на появившееся за последние годы большое количество публикаций, посвященных получению, экспериментальному и теоретическому исследованию свойств и механизмов роста наноструктурированных углеродных пленок, описание этих процессов носит пока качественный характер.

Одним из малоизученных аспектов процесса лазерно-плазменного осаждения углеродных покрытий является влияние исходной структуры источника углерода. Очевидно, что процесс испарения углерода с поверхности мишени под воздействием лазерного пучка, определяется такими параметрами материала, как теплопроводность и удельная теплота испарения, которые, в свою очередь, зависят от его структуры. Эти параметры, наряду с плотностью мощности лазерного излучения, определяют температуру углеродной плазмы вблизи поверхности мишени и, соответственно, степень ее ионизации. Кроме того, при превышении порога эрозии с поверхности мишени могут быть вырваны многоатомные кластеры вещества [4, 5]. Тем не менее, эти вопросы до сих пор не нашли должного отражения в научной литературе. Исходя из сказанного выше, основной целью данной работы было исследование влияния структуры графитовой мишени на характеристики углеродных пленок, осаждаемых лазерно-плазменным методом.

Для осаждения углеродных пленок (УП) применялся YAG:Nd<sup>3+</sup> лазер фирмы Lotis-III. Лазерное излучение длиной волны  $\lambda = 1064$  нм и длительностью импульса  $\tau = 20$  нс фокусировалось на графитовую мишень, расположенную в вакуумной камере при давлении около  $2,6 \cdot 10^{-3}$  Па. Плотность мощности лазерного излучения во всех экспериментах составляла  $1,7 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> при диаметре лазерного пучка 2 мм. Было использовано 3 различных источника углерода. Мишень № 1 была изготовлена из пиролитического графита марки УПВ1. Мишень № 2 была изготовлена из особо чистого мелкозернистого поликристаллического графита марки МГ1. Мишень № 3

также была изготовлена из графита МГ1. Однако с целью очистки от газовых примесей подвергалась дополнительной обработке в вакууме не хуже  $10^{-2}$  Па при температуре 2273 К в течение 2 часов. Пленки осаждались на подложки из кремния КДБ10 и кварцевого стекла. Структура углеродных пленок изучалась методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались с использованием спектрометра модели 1403 фирмы Spex. Возбуждение проводилось с помощью аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм. Толщина покрытий и профиль эрозионного кратера определялись при помощи профилометра Talystep (США). Измерения микротвердости проводились на динамическом ультрамикротвердомере Shimadzu DUH-202 (Япония) с применением трехгранного алмазного индентора Берковича. Для каждого образца проводилось не менее 10 измерений. Удельное сопротивление покрытий измерялось 4-х зондовым методом.

Результаты проведенных исследований приведены в таблице 1. Видно, что эффективность испарения материала под воздействием мощных лазерных импульсов различается для различных графитовых мишеней более, чем в 3 раза. Можно предположить, что эффективность испарения материала мишени коррелирует с теплопроводностью графитов. Толщина осажденных углеродных пленок хорошо согласуется с размерами образующихся на поверхности мишеней эрозионных кратеров. Следует отметить, что для мишени из исходного графита МГ1 визуально наблюдалось испускание большого количества макрочастиц. Наблюдаемая картина, по-видимому, связана с активным газовойделением из мишени №2 за счет десорбции газов с поверхности пор.

Зная испаренный объем материала мишени и энергию лазерного импульса, можно оценить среднюю энергию частиц составляющих углеродную плазму. Результаты проведенных оценок также приведены в таблице 1. Кинетическая энергия частиц, составляющих углеродную плазму, является важным параметром, определяющим характеристики осаждаемых пленок. В [2] было показано, что доля  $sp^3$ -связанного углерода в осаждаемых пленках растет с увеличением кинетической энергии частиц в диапазоне от 0 до 300 эВ. Переход от осаждения графитоподобной пленки к алмазоподобной происходит в интервале 80...100 эВ. Таким образом, можно предположить, что пленки полученные из графита МГ1 имеют алмазоподобный характер, в то время как пленки полученные из графита УПВ1 характеризуются графитоподобной структурой.

Фазовый состав углеродных пленок исследовался методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС полученных в данной работе углеродных пленок приведены на рисунке 1. Для всех образцов наблюдается полоса с максимумом  $\sim 960 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая второму порядку КРС кремния, что говорит о высокой прозрачности пленок на длине волны 514 нм. В спектрах всех осажденных пленок доминирует широкая полоса с максимумом в интервале  $1530...1545 \text{ см}^{-1}$  ( $G$ -пик). Кроме этой полосы, на коротковолновом плече  $G$ -пика проявляется вторая очень слабая полоса с максимумом в интервале  $1310...1355 \text{ см}^{-1}$  ( $D$ -пик). Согласно [6], уменьшение соотношения интенсивностей  $D$  и  $G$ -пиков ( $I(D)/I(G)$ ) в спектре КРС говорит об увеличении доли  $sp^3$ -связанного углерода в пленке. Результаты обработки спектров КРС приведены в таблице. Видно, что материал источника углерода оказывает существенное влияние на структуру углеродных пленок, осаждаемых лазерно-плазменным методом. Сопоставляя описанные выше результаты с моделью [6], получаем, что при изменении материала мишени в ряду исходный графит МГ1 –

Характеристики углеродных пленок

Тип мишени	Объем испаренного материала мишени, мм <sup>3</sup>	Толщина пленки, нм	Средняя энергия частиц углеродной плазмы, эВ	I(D)/I(G)	Удельное сопротивление пленки, Ом·см	Микротвердость пленки, ГПа
графит УПВ1	2,77	200	15	0,752	8·10 <sup>6</sup>	17
графит МГ1 исходный	0,85	65	72	0,275	1·10 <sup>8</sup>	10,5
графит МГ1 ТО	1,05	80	91	0,461	6·10 <sup>7</sup>	34

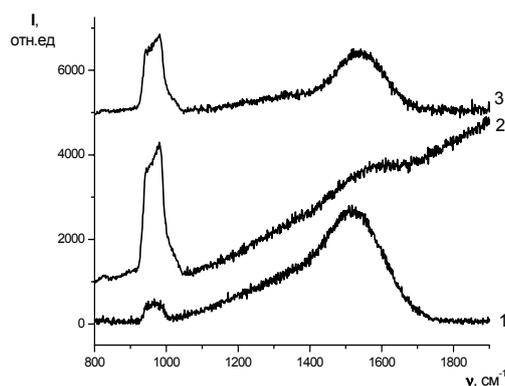


Рис. 1. Спектры КРС алмазоподобных углеродных пленок, осажденных с использованием различных источников углерода: 1 – графит УПВ1; 2 – графит МГ1 исходный; 3 – графит МГ1, прошедший дополнительную термообработку в вакууме

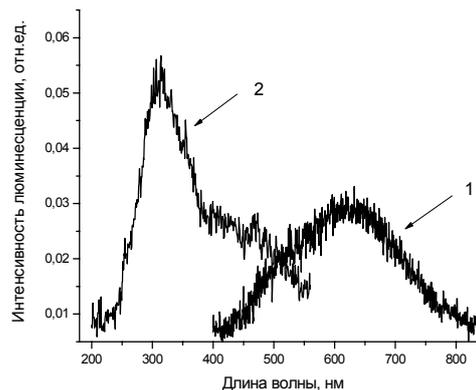


Рис. 2. Спектры люминесценции (1) и возбуждения люминесценции (2) для углеродной пленки, осажденной с использованием исходного графита МГ1

пиролитический графит доля  $sp^3$ -связанного углерода в осаждаемых пленках уменьшается.

Результаты измерений электропроводности и микротвердости полученных покрытий, в целом, коррелируют с содержанием в них  $sp^3$ -связанного углерода. Исключение составляет пленка, полученная с использованием исходного графита МГ1. Для этой пленки спектры КРС показывают наиболее высокое содержание  $sp^3$ -связанного углерода. Удельное сопротивление этой пленки составляет  $10^8$  Ом·см и является максимальным среди всех исследованных образцов. Тем не менее, микротвердость данного образца ( $H = 10,5$  ГПа) оказалась самой низкой в серии. Из рисунка 1 следует, что пленка, полученная с использованием исходного графита МГ1, характеризуется высоким уровнем фоновой люминесценции. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции для данного образца приведены на рисунке 2. Образец характеризуется широкой полосой люминесценции с максимумом  $\sim 620$  нм, занимающей почти весь видимый диапазон. Максимум полосы возбуждения люминесценции лежит в ультрафиолетовой области (320 нм), что также свидетельствует о

высокой прозрачности пленки в видимом и ближнем ИК диапазонах. Подобная люминесценция характерна для гидрогенизированных алмазоподобных углеродных пленок [7]. Значение микротвердости, полученное для данного образца, соответствует микротвердости гидрогенизированной алмазоподобной углеродной пленки со схожим соотношением  $I(D)/I(G)$  [8].

Таким образом, пленка, осажденная с использованием исходного графита МГ1, содержит значительное количество примеси водорода. Источником примеси водорода, скорее всего, является материал источника углерода. Наличие водорода в составе углеродной пленки существенно ухудшает ее механические характеристики. В связи с этим, следует отметить, что высокотемпературная термообработка графита МГ1 в вакууме позволяет практически полностью устранить загрязнение осаждаемых пленок примесью водорода. Пленка, осажденная с использованием отожженного графита МГ1 обладает максимальной микротвердостью ( $H = 34$  ГПа) из всех исследованных образцов. Это значение в 2 раза превышает микротвердость пленки, осажденной с использованием пиролитического графита.

Описанные выше результаты показывают, что структура источника углерода оказывает существенное влияние на характеристики углеродных пленок, получаемых лазерно-плазменным методом. На характеристики углеродных покрытий оказывает влияние также примесный состав источников углерода, прежде всего содержание в них примеси водорода. В целом, полученные в настоящей работе углеродные пленки характеризуются высоким удельным сопротивлением (от  $8 \cdot 10^6$  до  $10^8$  Ом·см), высокими значениями микротвердости (от 10 до 34 ГПа) и высокой прозрачностью в видимом и ближнем ИК диапазонах. По совокупности данных характеристик эти пленки могут рассматриваться в качестве перспективного защитного материала для использования в оптике и электронике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *May, P. W.* Diamond Thin Films: A 21st Century Material / P. W. May // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2000. V. 358. P. 473.
2. *Bonelli, M.* Structure and mechanical properties of low stress tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition/ M. Bonelli [et al.] // Eur. Phys. J. B. 2002. V. 25. P. 269.
3. *Luo, J. K.* Diamond and diamond-like carbon MEMS / J. K. Luo [et al.] // J. Micromech. Microeng. 2007. V. 17. P. S147.
4. *Ong, H. C.* Effect of laser intensity on the properties of carbon plasmas and deposited films/ H. C. Ong and R. P. H. Chang // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 13213.
5. *Thareja, R. K.* C<sub>2</sub> from laser produced carbon plasma / R. K. Thareja and Abhilasha // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 4019.
6. *Ferrari, A. C.* Interpretation of Raman Spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari and J. Robertson // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
7. *Компан, М. Е.* Интенсивная люминесценция с перестраиваемой длиной волны из пленок тетраэдрического аморфного гидрированного углерода на подложке из плавленого кварца / М. Е. Компан [и др.] // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. С. 77.
8. *Tamor, M. A.* Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films / M. A. Tamor and W. C. Vassell // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 3823.